ÜBER

CYANOFORM.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT DER UNIVERSITÄT

FREIBURG I. B.

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

VORGELEGT VON

ALBERT BROGLIE

AUS KARLSRUHE.

FREIBURG I. B.

UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI VON CHR. LEHMANN.

1879.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550803_0063

Die Einführung von Cyangruppen für Halogenatome in organische Verbindungen ist besonders dann mit grossen Schwierigkeiten verknüpft, wenn mehrere Cyangruppen an ein und dasselbe Kohlenstoffatom gelagert werden sollen. Versuche, derartige Verbindungen darzustellen, sind bis jetzt meist misslungen. So wurde bei der Einwirkung von Cyankalium auf Trichloressigsäure, sei es dass man die Säure selbst, ein Salz oder ihren Aether zur Reaction brachte, stets ein negatives Resultat erhalten, indem Spaltung unter Chloroformbildung eintrat, in manchen Fällen so glatt, dass fast genau die theoretische Menge von Chloroform erhalten wurde.[1]) Von hoher Bedeutung ist auch das bei der Einwirkung von Jodallyl unter Blausäureaddition entstehende Dicyanid, das beim Zersetzen mit Kali zu einer zweibasischen Säure der Brenzweinsäure führt.[2]) Bei der Behandlung des gechlorten Propylens hingegen mit alkoholischer Cyankaliumlösung erfolgt vollständige Zersetzung; es bildet sich beim Kochen unter steter Ammoniakentwicklung ein flüchtiger Kohlenwasserstoff und, als die Gasent-

[1]) Berliner Berichte 1875. Seite 102.

[2]) Berl. Ber. 1875. S. 100.

wicklung beendet, die Flüssigkeit mit Schwefelsäure neutralisirt und der Alkohol abdestillirt war, blieb eine wässrige Lösung zurück, in der keine organische Verbindung enthalten war; der Kohlenstoff des Cyankaliums war vollständig zu Kohlensäure oxydirt.[1]) In ähnlicher Weise verhielt sich Methylchloracetol gegen Cyankalium.[2]) Diese und andere Versuche machten es wahrscheinlich, dass bei der Anlagerung von Cyangruppen an organische Moleküle ganz andere Regeln gelten, als wir sie für die Einführung der Chlor-Brom- und Jodatome zu verfolgen im Stande sind. Es konnte nämlich eine Anlagerung von zwei Cyangruppen an ein Kohlenstoffatom weder auf dem Wege der Substitution, noch auf dem der Addition bewirkt werden, sondern es wurde entweder eine Umlagerung im Molekül, oder eine Spaltung des Moleküls oder auch gar keine Einwirkung hervorgebracht.

Es musste daher für die Entscheidung der Hypothese von grosser Wichtigkeit sein, bezüglich der von manchen Chemikern behaupteten Existenz des Cyanoforms sicheren Aufschluss zu erhalten und so stellte ich denn auf Veranlassung des Herrn Professor Claus, um den Widerspruch, in welchem ein wirklich existirendes Cyanoform mit obigen Thatsachen stehen würde, zu lösen, Versuche der verschiedensten Art an, um Cyanoform zu erhalten, und unternahm auch eine Prüfung derjenigen Versuche, die Pfankuch zur Darstellung des Cyanoforms selbst und eines Doppelsalzes desselben geführt haben sollten.

---

[1]) Berl. Ber. VIII. S. 102.

[2]) Ebendaselbst.

Cyanoform ist zuerst von Fairley im Jahre 1865 durch Erhitzen von Chloroform mit Cyankalium und etwas Alkohol in Sodawasserflaschen auf 100° C angeblich dargestellt worden. Er hatte dabei den Zweck, dasselbe, wie auch andere Polycyanide, der Einwirkung von Wasserstoff zu unterwerfen, um den Beweis zu liefern, dass deren Verhalten zu Wasserstoff ähnlich demjenigen gegen Wasser sei.[1])

Ein einfacherer Weg als der von Fairley eingeschlagene, zur Darstellung des Cyanoforms zu gelangen, durch Substitution nämlich der drei Chloratome des Chloroforms durch Cyangruppen von drei Cyankaliummolekülen, wird wohl nicht gefunden werden können. Fairley gibt an, den neuen Körper erhalten zu haben und beschreibt ihn als eine bei 100° C dickliche, anscheinend nicht flüchtige Flüssigkeit, welche bei gewöhnlicher Temperatur zu einer dicken, taigigen Masse erstarrt. Eine Analyse ist nicht vorhanden.

Ganz verschieden von dem von Fairley beschriebenen Cyanoform ist das, was Pfankuch als solches erhalten haben will.[2]) Pfankuch modificirte obige Darstellungsweise insofern, als er die Erhitzung nicht in Sodawasserflaschen, sondern im zugeschmolzenen Rohre und zwar bei einer Temperatur von 130° C vornahm. Er erhielt aus einer schmierigen Masse eine geringe Menge kleiner Nadeln, welche in Alkohol und

[1]) Journal of the Chemical society (2) II. 362. Ein unvollständiger Auszug davon: Annal. d. Ch. u. Pharm. Suppl. III. S. 373.

[2]) Journ. für pract. Chemie. VI. S. 97.

Chloroform leicht, wenig hingegen in Aether löslich waren und die Zusammensetzung

$$C_4N_3H$$

hatten.

Ich habe die Versuche verschiedentlich wiederholt und hierbei folgende Beobachtungen gemacht:

Nach dem Erhitzen entsprechender Mengen Cyankalium und Chloroform unter mässigem Zusatz von Alkohol zuerst im Wasser- dann im Salzbade und, als hierdurch an den eingeschlossenen Substanzen noch keine Veränderungen, die auf eine gegenseitige Einwirkung schliessen liessen, wahrgenommen werden konnten, im Luftbade auf 120—130° C, hatte der flüssige Theil der Röhre eine grünliche Farbe, während der feste Theil aus einer bräunlich schwarzen Masse bestand. Es hatte somit eine tiefgreifende Umsetzung oder Zersetzung stattgefunden. Beim Oeffnen der Röhre entwich eine grosse Menge höchst widerlich riechenden Gases. Die Violettfärbung der Flamme rührte wohl von freiem Cyangase her. Die bräunlich schwarze Masse sass so fest in der Röhre, dass ein allmähliges Auflösen derselben mit Alkohol zu zeitraubend gewesen wäre. Es wurde daher die Röhre zerschlagen und hierauf die schwarze Masse der Digestion mit Alkohol unterworfen.

Der in Alkohol unlösliche, schwarze Körper war zum Theil löslich in Alkalien und konnte aus der alkalischen Lösung durch verdünnte Salzsäure wieder gefällt werden; kochendes Wasser löste nur geringe Mengen des Körpers auf. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass ein grosser Theil des festen Rückstandes sog. Azulmsäure ist[1]), womit das schwarze oder schwarzbraune Pulver bezeichnet wird, welches bei freiwilliger Zer-

[1]) Kekulé, org. Chemie. I. S. 344.

setzung der Blausäure entsteht. Denn auf gleiche Weise ist auch die Azulmsäure unlöslich in Wasser und Alkohol, löslich in Alkalien. Die chemische Natur der Azulmsäure ist noch nicht ermittelt, selbst ihre Zusammensetzung nicht mit Sicherheit festgestellt.[1]) Die alkoholischen Extractionen hinterliessen nach dem Verdunsten des Alkohols geringe Mengen eines braunen Körpers.

Aus dem flüssigen Theil der Röhre, bei dem sich längere Zeit der characteristische Geruch flüchtiger Cyanverbindungen bemerkbar machte, setzten sich beim Stehen über Schwefelsäure braune Flocken ab, von denen öfters abfiltrirt werden musste. Als nach mehreren Tagen endlich die Flüssigkeit vollständig eingedunstet war, bestand der Rückstand aus einer schwarzen, etwas grünlichen Masse, in welcher Spuren kleiner Nadeln zu erkennen waren.

Es konnte die chemische Zusammensetzung dieser Nadeln, dem Gange der Untersuchung nach zu schliessen, nicht verschieden sein von der Zusammensetzung derjenigen, denen nach Pfankuch's Analyse die Formel

$$C_4N_3H$$

zukam, die in Folge der Umsetzung bei der Einwirkung von Kali oder nascirendem Wasserstoff als wirkliches Cyanoform sich erwiesen.

Wesshalb sich das Cyanoform hier nicht eben so leicht wie das Trimethylcarbinol, in welchem das Radical Methyl dreimal an ein Kohlenstoffatom gelagert ist, oder des Tetranitroform, in welchem vier Nitrogruppen die Valenzen des Kohlenstoffatoms sättigen, bildet, möchte vielleicht in der grossen Neigung der Cyanverbindungen

---

[1]) Pelouge und Richardson fanden:

$$C_4N_4H_4O_2 = \begin{cases} 4\,Cy + 2\,H_2O \\ \text{oder} \\ 2\,CNOH \,.\, 2\,CNH. \end{cases}$$

— eine Neigung, die besonders hervortritt, wenn mehrere Cyangruppen an benachbarte Kohlenstoffatome gebunden sind — sich in humusartige, meist unregelmässig zusammengesetzte Substanzen umzusetzen, gelegen sein. Solche humusartige Massen bilden sich z. B. auch bei der Einwirkung von Cyankalium auf Trichlorcrotonsäureäthyläther oder auf Chlorpikrinsäure.

Ich befasste mich nicht damit, obige Nadeln, um mich ihrer chemischen Natur als Cyanoform zu vergewissern, in grösserer Menge darzustellen, wiewohl eine solche nach Pfankuch durch Beharrlichkeit erhalten wird und dadurch, dass man nach und nach einigermassen der Handgriffe, mittelst welcher man auf eine günstigere Ausbeute hinzuwirken im Stande ist, Herr wird.[1]) Auch war eine andere von Pfankuch entdeckte Darstellung des Cyanoforms als Doppelsalz, durch Einwirkung nämlich von Cyanquecksilber auf Jodoform, durch die Erzielung einer grossen Ausbeute zu verlockend, als dass man diesen mühsamen Weg der Darstellung, indem ja aus schmierigen Massen nur Spuren des Körpers erhalten werden, einzuschlagen sich hätte entschliessen können.

Andere Versuche, die ich nach Pfankuch's Vorgang anstellte, führten zu einem ähnlichen Resultate.

[1]) Es möchte im Interesse der Wissenschaft liegen, diese Handgriffe näher kennen zu lernen.

Einwirkung von Cyankalium auf Chloroform, von Cyansilber auf Chloroform oder Jodoform.

Entsprechende Mengen von Cyankalium und Chloroform wurden 36 Stunden lang auf 125° C erhitzt. Der Röhreninhalt hatte nach dem Erhitzen eine grünlich schwarze Farbe angenommen. Beim Oeffnen der Röhre entwich eine grosse Menge übelriechender, die Athmungsorgane stark afficirender Gase. Eine humusartige Substanz bildete den festen Theil des Röhreninhalts. Dieselbe wurde nach den gemachten Erfahrungen, wonach aus solchen humusartigen Substanzen nur selten eine bestimmt charakterisirte Verbindung erhalten wird, nicht weiter untersucht. Der flüssige Theil des Röhreninhalts bestand in einer dunkelgrünen Flüssigkeit von Syrupconsistenz. Aus der alkoholischen Lösung schieden sich braune Flocken ab. Von diesen wurde wiederholt abfiltrirt. Es konnte aber aus dem nach dem Verdunsten des Alkohols bleibenden Rückstand auch durch die mannigfaltigsten Versuche kein bestimmt individualisirter flüssiger oder fester Körper erhalten werden.

Durch längeres Erhitzen von Chloroform und Cyansilber im zugeschmolzenen Rohre auf 130° C bildete sich ein humusartiger, brauner Körper. Der flüssige Röhreninhalt war braun. Die Extractionen des festen Körpers mit Alkohol oder Aether ergaben keinen für eine weitere Untersuchung geeigneten Körper. Da Aether, wenn auch in geringer Menge, Cyanoform lösen soll[1]),

[1]) Berliner Berichte. V. S. 711.

so wurde der flüssige Röhreninhalt öfters mit Aether geschüttelt und ausgezogen. Es blieben aber nach der Verflüchtigung des Aethers kaum Spuren eines krystallinischen Körpers oder überhaupt einer festen Substanz zurück.

Die Erhitzung von Cyansilber und Jodoform unter Hinzuziehung von ziemlich viel Alkohol auf 135° C geschah 48 Stunden lang. Beim Verdunsten des flüssigen Theils des Röhreninhalts hafteten an der Wandung des Gefässes kleine Krystalle. Auch Pfankuch erhielt durch Erhitzen von Cyansilber und Jodoform kleine Nadeln, von denen er behauptet, sie seien Cyanoform gewesen. Ich habe wegen der ausserordentlich geringen Menge von erhaltenen Nadeln die Feststellung ihrer Identität unterlassen, um so mehr, da es mir auch unter veränderten Umständen bezüglich der Alkoholmenge, der Temperatur, des Cyansilberzusatzes etc. nie gelungen ist, in grösserer Menge einen irgendwie analysirbaren Körper zu erhalten.

Einiges über das Erhitzen der zugeschmolzenen Röhren etc.

Die Erhitzung der Röhren geschah zuerst in einem Luftbade, einem sogenannten Explosionsofen, der sich zur Erhitzung von Röhren, bei denen es auf eine Temperaturdifferenz von 10° C nicht gerade ankommt, äusserst dienlich fand. Da mir aber sehr viel daran gelegen sein musste, strenge die von Pfankuch vorgeschriebenen Bedingungen einzuhalten und um ferner die Röhren während des Erhitzens selbst beobachten zu können, liess ich mir einen 30 cm. langen, 20 cm. breiten und 10 cm. hohen Kasten aus Eisenblech verfertigen, in dem an dem einen Ende zwei cm. vom Boden und der

Wandung entfernt ein Eisenstab befestigt war, um die Röhren in schräger Richtung im Oelbade liegen zu haben und dadurch eine Verstopfung des ausgezogenen Röhrentheils durch feste Substanz zu vermeiden. An dem unteren, den Boden des Kastens berührenden Theile wurden die Röhren mit einem kurzen Tuche umwickelt und in $^2/_3$ der Länge mit einem aus dem Oelbade herausreichenden Drahte. Vermittelst desselben konnten die Röhren während des Erhitzens so weit aus dem Kasten, der nur so viel Oel, um eben die Röhren zu bedecken, enthielt, wie der bewegliche Schenkel eines Winkels herausgehoben und jede Veränderung genau controlirt werden. Das Herausheben der Röhren muss natürlich vorsichtig geschehen.

Bei anfänglichem Erhitzen ist eine Temperatur von 140—145° C sorgfältig zu vermeiden, da Explosion stattfindet. Ich selbst war Zeuge einer ganz gewaltigen Explosion von 8 Röhren und bin kaum der Lebensgefahr entgangen.

Die Ausführung der Versuche kostete einen gewissen Muth und eine gewisse Gleichgültigkeit, in die gewöhnlich jeder verfällt, der mit giftigen Stoffen viel zu arbeiten hat.

Man beachte beim Erhitzen vorzüglich folgendes:

1) Der Alkohol sei beim Erhitzen auf eine höhere Temperatur als 130° C nicht zu wasserhaltig.
2) Beim anfänglichen Erhitzen Einhalten einer Temperatur von 125° C.
3) Werden die Röhren auf eine höhere Temperatur erhitzt, geschehe die Steigerung der Temperatur etwa von 18 zu 18 Stunden um 10° C.
4) Die Röhren müssen dickwandig und gut ausgezogen sein.

Die Gasentwicklung ist je nach der Höhe der Temperatur und der Dauer der Erhitzung eine verschiedene. Gering z. B. wenn die Röhren nicht über 100° C erhitzt werden; ausserordentlich heftig beim Erhitzen auf 170° C; weit weniger heftig bei dreitägigem Erhitzen auf 125° C; keine Gasentwicklung findet bei 14tägigem Erhitzen auf 120° C statt.

Die benützten Röhren waren nicht unter 1,5 m/m. dick; einzelne Röhren hatten einen äusseren Durchmesser von 2,8 cm. und einen inneren von 2,5 cm.

Cyanquecksilber, Jodoform.

Ich möchte das durch Kochen von 1 Theil Blutlaugensalz mit 2 Theilen schwefelsaurem Quecksilberoxyd und 8 Theilen Wasser darstellbare Cyanquecksilber für diese Versuche nicht empfehlen, da das auf diese Weise dargestellte Salz leicht Eisen enthält; jedenfalls ist darauf zu prüfen und im Falle des Vorhandenseins dasselbe zu entfernen. Man stelle es durch Auflösen von gelbem Quecksilberoxyd in wässeriger Blausäure dar.

Jodaform wird wohl am besten durch Erhitzen von Weingeist mit Kalilauge und Jod bereitet. Man verwende, um wegen der mühsamen Darstellung eine grössere Ausbeute zu erhalten, grössere Mengen der Substanzen nicht zu gleicher Zeit. Zu meinen spätern Versuchen bezog ich sehr reines Jodoform aus der Fabrik von Kahlbaum in Berlin.

Einwirkung von Cyanquecksilber auf Jodoform.

Pfankuch erhielt durch Erhitzen von Cyanquecksilber und Jodoform unter Hinzuziehung von Alkohol im gut zugeschmolzenen Rohre auf eine Temperatur von 120° C. eine reiche Menge prächtiger Nadeln, welche nach seiner Analyse ein Doppelsalz von Cyanoform und Jodquecksilber waren. Die Constitution dieses Doppelsalzes findet ihren symbolischen Ausdruck in der Formel

$$[CCy_3H]_2 \quad [HgJ_2]_3$$

Schwefelwasserstoff schied daraus Cyanoform-Jodammonium in Gestalt von kleinen, farblosen, leicht zerfliesslichen Würfeln ab.

Es ist mir nicht gelungen, einen Körper gleicher Zusammensetzung, wohl aber einen solchen von gleichen Eigenschaften (Farbe, Crystallform, Reaction etc.[1]), wie die von Pfankuch bezüglich der Cyanoform-Jodquecksilberverbindung angegebenen, zu erhalten.

Die von mir gewonnene Verbindung hat die Zusammensetzung

$$[NH_4J]_2HgJ_2.$$

Aus dieser Jodammonium-Jodquecksilber-Verbindung erhält man durch Zerlegung mit Schwefelwasserstoff und Eindunsten der vom Schwefelbrei abfiltrirten Lösung ebenfalls einen in kleinen farblosen, leicht zerfliesslichen Würfeln krystallisirenden Körper, der aber nicht Cyanoform-Jodammonium, sondern Jodammonium ist.[2])

Es möge hier erwähnt sein, dass Kolbe auf der

[1]) Berl. Ber. V. S. 708.

[2]) Es drängt sich hier unwillkürlich der Gedanke auf, Pfankuch möchte statt Cyanoform-Jodquecksilber Jodammonium-Jodquecksilber und statt Cyanoform-Jodammonium einfach Jodammonium unter Händen gehabt haben.

45. Naturforscherversammlung zu Dresden über dieses Doppelsalz referirte und hierbei die Formel

$$CH[CN]_3 . HgJ_2$$

angab, was wahrscheinlich ein Irrthum ist. Eine bestimmte, genaue Methode zur Darstellung dieses Doppelsalzes ist von Pfankuch nicht angegeben worden. Er berichtet folgendes darüber:

„Als ich Jodoform im zugeschmolzenen Rohre unter Hinzuziehung von Alkohol auf Cyanquecksilber wirken liess, fand, wenn die Temperatur von 120° C längere Zeit beim Erhitzen eingehalten wurde, vollständige Umsetzung statt. Die Masse hatte nach dem Herausnehmen der Röhre aus dem Oelbade an Stelle der hellgelben Farbe des Jodoforms eine dunkle angenommen, die bereits ausgeschiedenen Krystalle zeigten nicht die Gestalt der Blättchen, in welchen das Jodoform aus Alkohol zu krystallisiren pflegt, sondern waren oft zolllange Prismen von grünlichgelber Farbe und ausgezeichnetem Seideglanz. Ihre Menge vermehrte sich in dem Maasse, als die Erkaltung der Röhre vor sich schritt. Beim Oeffnen der letzteren entwich eine zwar nicht bedeutende, aber sich durch höchst widerlichen Geruch sehr bemerkbar machende Menge von Gas."

Ich konnte die von Pfankuch beschriebenen Umstände nicht erhalten und im Glauben, unter andern Umständen, das Doppelsalz zu erhalten, stellte ich auch Versuche an, die in Bezug auf die Temperatur verändert waren.

I.

Reaction bei 100—110° C.

Entsprechende Mengen unter Zusatz von Alkohol wurden fünf Stunden lang im Wasserbade erhitzt. Es

erfolgte keine Umsetzug. Dasselbe war nach weiteren fünf Stunden der Erhitzung der Fall. Nun geschah die Erhitzung im Salzbade. Nach fünf Stunden hatten sich einige Jodquecksilberkrystalle gebildet, ein Beweis, dass im Gange der Reaction dies die erste Umsetzung und damit wäre ein intermediäres Produkt ausgeschlossen. Nach weiteren 36 Stunden der Erhitzung, wobei nach je 12 Stunden die Röhren heiss wie erkaltet beobachtet worden waren, befand sich in den Röhren Jodquecksilber und eine hellgelbe Flüssigkeit. Eine dieser Röhren, welche in diesem Stadium der Umsetzung hinsichtlich der Substanzen geöffnet wurde, hätte nach der Entfernung des Jodquecksilber und dem Verdunsten des Alkohols reines Cyanoform liefern sollen. Die eingedunstete Flüssigkeit hinterliess ziemlich viel Jodquecksilber und einen grünen, unangenehm riechenden flüssigen Körper. Die etwas geringe Menge desselben machte jede eingehendere Untersuchung unmöglich. Auch bei grösseren Mengen, die ich mir von dieser Flüssigkeit beschaffte, konnte ich zu keinem Ergebniss gelangen, da eine vollständige Trennung vom Jodquecksilber nicht erreicht werden kann.

Durch Erhitzen der übrigen Röhren im Oelbade auf 120° C wurde ein Theil des Jodquecksilbers zum Verschwinden gebracht. Es hatten sich wenige goldgelbe Krystallblättchen gebildet. Die Dauer der Erhitzung war 36 Stunden. Die letztere Beobachtung, das Verschwinden nämlich eines Theils des Jodquecksilbers, führte mich auf den Gedanken, es möchte durch längeres Erhitzen auf 120° C das Jodquecksilber vielleicht vollständig zum Verschwinden gebracht werden. Der Versuch erwies, dass die Vermuthung richtig war.

Die Untersuchung wurde in folgender Weise ausgeführt: Drei Röhren wurden mit den entsprechenden

Mengen von Jodquecksilber und Jodoform beschickt unter Zusatz von absolutem Alkohol im Volumverhältniss von 12:18:24, In zwei weiteren Röhren wurde der absolute Alkohol durch gewöhnlichen im Volumverhältnisse von 12 : 21 ersetzt. Diese Röhren wurden zuerst im Oelbade auf 100° C. erhitzt Keine Umsetzung war eingetreten. Abermals 3 Stunden der gleichen Temperatur ausgesetzt, erfolgte wieder keine Veränderung. Nun wurden die Röhren vier Stunden lang einer Temperatur von 115—120° C. ausgesetzt: ein Theil des Jodoforms hatte sich krystallinisch in Blättchen ausgeschieden. Die Wirkung einer weiteren vierstündigen Erhitzung war, dass sich einige rothe Jodquecksilberkrystalle gebildet hatten. Das Erhitzen wurde nun unter steter Beobachtung der Röhren 12 Tage lang fortgesetzt. Es wurde eine fortwährende Zunahme der Jodquecksilberkrystalle wahrgenommen, dann eine Abnahme derselben, während zu gleicher Zeit eine Ausscheidung von prächtigen goldgelben Krystallen stattfand. Aber auch die Ausscheidung dieser Krystalle muss ihr Maximum gehabt haben, denn es fand eine neue Zersetzung statt; man bemerkte nämlich in der Röhre die allmälige Vermehrung einer grauen und grünlichgelben Substanz, bei der die graue Farbe immer mehr die Oberhand gewann, bis sich schliesslich das graue Pulver durch seine Zusammenballung zu Kügelchen als metallisches Quecksilber kundgab. Dies war die Schlusserscheinung der ganzen so interessanten Reaction.

Ich beobachtete, dass in den Röhren mit gewöhnlichem Alkohol die Bildung der Krystallblättchen rascher vor sich ging, als in den mit absolutem Alkohol. Doch würde ich absoluten Alkohol wegen der vereinfachteren Untersuchung des ganzen Vorganges stets vorziehen.

Eine schwierige Untersuchung ist die Erforschung der chemischen Natur dieser Goldblättchen. Ich habe kein Lösungsmittel für sie gefunden. Concentrirte Schwefelsäure bewirkt erst nach längerer Einwirkung Zersetzung. Ebenso bedarf Jodkalium längere Zeit, um eine Graufärbung der Krystalle hervorzurufen: Beim Kochen mit Kalilauge entstand keine Ammoniakentwicklung: Beim Erhitzen zwischen zwei Uhrengläsern sublimirten gelbe Nadeln, die sich bei der Berührung mit einem spitzen Gegenstande roth färbten und dadurch als Quecksilberjodid zu erkennen gaben. Die Krystalle zur Analyse gewann ich auf mechanische Weise, da selten oder nie wohl der Moment getroffen wird, in dem kein Quecksilberjodid mehr vorhanden und noch keine weitere Zersetzung vor sich gegangen ist.

Beim Glühen mit Kupferfeile und Kupferspäne erhielt ich 57% Quecksilber. Eine Jodbestimmung ergab 34%.

Bei der Sublimation verblieb eine graue Substanz, welche auf dem Platinspatel in die Flamme gebracht, ihre graue Farbe verlor und einen weissen, unverbrennlichen Stoff zurückliess.

Aus dem flüssigen Theil der Röhre krystallisirten schöne grüngelbe Nadeln, die sich der Untersuchung als Jodquecksilber-Jodammonium zu erkennen gaben. Wenn die Röhren noch weiter bis zur Quecksilberausscheidung erhitzt worden waren, so krystallisirten aus dem flüssigen Röhreninhalte gleichfalls Jodammonium-Quecksilbercrystalle nebst grossen Krystallen des rhombischen Systems, die einen grösseren Gehalt an Jodammonium als die Krystallnadeln besassen. Ich habe mich, nachdem hierdurch die Umgestaltung der Cyangruppe constatirt war, nicht weiter mit den anderweitigen in den Flüssigkeiten enthaltenen Umsetzungsprodukten beschäftigt.

Versuch zur Darstellung der dreibasischen Säure.

Der flüssige Theil von zwei Röhren, 30 Gr. Substanz enthaltend, wurden, nachdem dieselben 48 Stunden lang auf 120° C erhitzt worden waren, und sich Jodquecksilber und geringe Mengen der gelben Krystalle gebildet hatten, sechs Tage lang in einem Kölbchen mit aufwärts steigendem Liebig'schen Kühler gekocht, um das Cyanid, das sich etwa gebildet haben konnte, in die entsprechende Säure, in das entsprechende Kalisalz überzuführen. Der Zusatz zu dem Röhreninhalte bestand in alkoholischer Kalilauge und Wasser, in, dem angewendeten Cyanquecksilber entsprechenden Mengen. Durch das Kochen schied sich eine bedeutende Menge grosser Krystalle aus, die zwischen Fliesspapier getrocknet und, da sie in Wasser leicht löslich waren, aus Wasser öfters umkrystallisirt wurden. Ihre Untersuchung ergab Cyanquecksilber-Cyankalium:

$$(Cy_2Hg)\ (CyK).$$

Die von dem Doppelsalz abfiltrirte Flüssigkeit wurde, mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, eingedampft und mit Aether ausgezogen, wodurch Spuren eines braunen harzigen Körpers in den Aether übergingen. Mit rauchender Salpetersäure und Schwefelkohlenstoff behandelt ergab der Körper eine starke Jodreaction.

Andere Röhreninhalte, die weniger lang erhitzt worden waren, lieferten, derselben Operation unterworfen, die gleichen Resultate. Die Behauptung, dass unter den gegebenen Umständen Cyanoform nicht entstanden ist, darf wohl wegen der Nichtentstehung der Säure angenommen werden, es müsste denn die bis jetzt allgemeine Regel hier eine Ausnahme erleiden.

II.

Reaction bei einer Temperatur von 135—180° C.

1) Es wurden Röhren in folgender Weise beschickt:

$$n[CJ_3H]_2 + n[HgCy_2]_3.$$

Das Volumen des Alkohols verhielt sich zum Volumen der Substanz

a) $\frac{1}{2} : 1$
b) $1 : 1$
c) $2 : 1$

2) $(p+n)\ [CJ_3H]_2 + n[HgCy_2]_3$

Alkoholvolumen verhielt sich zur Substanzvolumen wie

a) $1 : 1$
b) $1\frac{1}{2} : 1$
c) $\frac{1}{2} : 1.$

3) $n[CJ_3H]_2 + (p+n)\ [HgCy_2]_3$

Volumverhältnisse des Alkohols und der Substanz:

a) $\frac{1}{2} : 1$
b) $1 : 1$
c) $1\frac{1}{2} : 1.$

Schon nach 12stündigem Erhitzen der Röhren auf 130° C. hatte sich in der Röhre Jodquecksilber gebildet. Es wurde nun die Temperatur auf 135° C. erhöht und 36 Stunden eingehalten. Der differirende Zusatz hatte dem Augenschein nach nur insofern modificirend auf die Reaction eingewirkt, als der flüssige Theil der Röhre eine hellere oder dunklere Farbe hatte, je nachdem der Alkoholzusatz ein grösserer oder geringerer gewesen war.

a.

Ein Theil der Röhren wurde geöffnet. Die Gasentwicklung war ziemlich stark und es wurde der Geruch nach Cyanverbindungen (Cyangas) in hohem Grade wahrgenommen. Der feste Theil der Röhre bestand in Quecksilberjodid und in wenigen der bereits genannten goldgelben Blättchen. Aus dem flüssigen Theil der Röhren krystallisirten schöne, oft zolllange Nadeln von grüngelber Farbe und ausgezeichnetem Seideglanze. Sie lösten sich leicht in Alkohol, Aether und Chloroform und färbten sich bei Zusatz von Wasser unter Quecksilberjodidausscheidung roth. Die Nadeln wurden aus Alkohol umkrystallisirt. Die dritte Mutterlauge hinterliess aber beim Verdunsten keine Nadeln, sondern grosse rhombische Krystalle.

Die zuerst auskrystallisirten Nadeln wurden einer Stickstoff Jod- und Quecksilberbestimmung unterworfen.

Stickstoffbestimmung.

Der Stickstoff wurde als Gas aufgefangen und sein Volum gemessen. Angewandt wurden 0,4276 Gr. Substanz, welche bei einem Barometerstande von 739,7 m/m und bei einer Temperatur von 21° C. ein Gasvolumen von 22 cm. lieferten. Nach Abzug der in der Röhre stehenden Quecksilbersäule von 739,7 m/m des Barometerstandes, berechnet sich das Gewicht des Stickstoffs nach der Formel

$$P = 0{,}001256 \cdot 22 \frac{1}{1 + 0{,}00367 \cdot 21} \cdot \frac{637{,}6}{760}$$

auf 0,017 Gr. Stickstoff.

Es entspricht demnach der Procentgehalt der Substanz an Stickstoff 4%.

Jod- und Quecksilberbestimmung.

Bei der Jodbestimmung wurden von 0,863 Gr. Substanz 67,5% Jod erhalten.

Die Quecksilberbestimmung ergab 26,9% Quecksilber. Aus den erhaltenen Procenten berechnen sich 4 Atome Jod, 2 Atome Stickstoff und 1 Atom Quecksilber und lässt sich folgende Formel construiren:

$$2[NH_4J]\ [HgJ_2].$$

Es wäre dies somit eine Verbindung von Jodquecksilber mit Jodammonium.

b.

Die übrigen Röhren wurden zuerst einer Temperatur von 150, dann von 160, 175° C. 48 Stunden lang ausgesetzt. Durch die hohe Erhitzung war eine höchst merkwürdige Veränderung vor sich gegangen. Es hatten sich nämlich zwei flüssige Schichten zu bilden angefangen, eine obere farblose und eine untere gelbe ölige, in welcher deutlich ausgeprägte Krystalle des quadratischen Systems zu erkennen waren. Durch weiteres 24stündiges Erhitzen wurden die Krystalle und die obere Schicht vergrössert. Ausserdem hatte sich metallisches Quecksilber ausgeschieden.

Es ist nicht rathsam, die Röhre über 175° C. zu erhitzen. Dieselben müssen dickwandig und ausserordentlich gut zugeschmolzen sein. Uebrigens wird die Explosion einiger Röhren bei diesen Versuchen nie verhütet werden können.

Beim Oeffnen der Röhren fand eine so enorme

Gasentwicklung statt, dass die obere flüssige Schicht fast vollständig aus der Röhre ausgetrieben wurde.

Das Gas bewirkte, durch ein Gefäss mit Kalkmilch geleitet, an welches sich ein Gasometer anschloss, in der Kalklösung einen weissen Niederschlag, der, mit Salzsäure übergossen, Kohlensäure freigab. Die vom Kalk nicht gebundenen Gase sammelten sich im Gasometer. Sie besassen einen ätherischen Geruch.

Während die obere farblose Schicht einen ausserordentlich flüchtigen Körper bildete, war die untere Schicht nicht flüchtig und konnte daher leicht von der obern Schicht getrennt werden. Die Trennung der Krystalle von der gelben Flüssigkeit wurde durch Wasser auf das Genaueste bewirkt. Die Krystalle lösten sich leicht und es blieb eine braune, harzige Masse, welche, nachdem sie einmal mit Wasser in Berührung gewesen war, sich in der Kälte weder in Alkohol noch in Aether löste; auch Kalilauge blieb ohne Einwirkung. Concentrirte Salpetersäure schied einen rothen Körper aus. Mit Wasser gekocht, bräunte sich dasselbe. Der eingedampfte wässerige Auszug hinterliess einen in Aether unlöslichen grüngelben Rückstand, der seiner Menge nach unbedeutend war und in dem auf keinerlei Weise krystallinische Formen zu erkennen waren.

Die mit Wasser getrennten Krystalle, in Alkohol leicht löslich und an der Luft zerfliesslich wurden nun der Analyse unterworfen.

Die Stickstoffbestimmung ergab bei Anwendung von 0,5776 Gr. Substanz 10,7% Stickstoff.

Die Jodbestimmung ergab 86,8% Jod, Jodammonium enthält 87% Jod und 10% Stickstoff.

Die Krystalle waren somit, wofür auch schon die Eigenschaften sprachen, Jodammonium.

Einwirkung von Wasserstoff in statu nascendi auf den flüssigen Röhreninhalt.

Von Mendius wurde zuerst gezeigt, dass die Cyanverbindungen der einatomigen Alkoholradicale vier Atome Wasserstoff aufnehmen können, um sich in Monamine umzuwandeln, die das um eine Stufe höher in der Reihe stehende Radical enthalten.[1])

Einen Schritt weiter kam Maxwell Simpson, indem es ihm gelang, darzuthun, dass die Cyanverbindungen der Glysolradicale die Nitrile der zweibasischen Säuren sind.[2])

Fairley nun suchte die von Mendius gefundene Reaction zu verallgemeinern. Er liess Wasserstoff im Entwicklungszustand auf Polycyanide einwirken, so auf Dicyan, Aethylencyanid und auch auf Cyanoform, welches er auf die schon angegebene Weise dargestellt zu haben glaubte.

Dreiatomige Cyanide müssen 12 Atome Wasserstoff aufnehmen; es wäre demnach die Gleichung für die Umwandlung des Cyanoforms:

$$CCy_3H + 12H = C\left\{\begin{matrix}CH_2\\NH_2\end{matrix}\right\}_3 H.$$

Für diese Base schlug Fairley die Bezeichnung Tetrylin-Triamin vor und da er die Umsetzungsgleichung in der Form

$$C.HC_3N_3 + H_{12} = C_4H_7H_6N_3$$

setzte, nahm er das dreiatomige Radical

$$C_4H_7$$

an, dem er den Namen Tetrylin gab.

[1]) Annal. d. Ch. u. Ph. III. Suppl. S. 371.
[2]) Annal. d. Ch. u. Ph. Band 128 S. 351.

Zur Darstellung dieser oder einer niederern Aminbase wurde der flüssige Theil mehrerer Röhren, welche auf 125—135° C. erhitzt worden waren, und in denen sich nach 48 Stunden der Erhitzung Jodquecksilber und einige goldgelbe Krystalle ausgeschieden hatten, mit Zinn und Salzsäure behandelt. Es war dies wohl die zweckmässigste Methode zur Behandlung mit Wasserstoff, indem die Chlorwasserstoffsäure keineswegs schädlich auf das Doppelsalz oder die Aminbase einwirken und, im Falle sich ein Zinnsalz bilden sollte, das Zinn leicht durch Schwefelwasserstoff ausgefällt werden konnte.

So wurde dann gekörntes Zinn und Salzsäure in einem Kölbchen mit aufwärts steigendem Liebig'schen Kühler erhitzt und als die Wasserstoffentwicklung im Gange war, die Flüssigkeit in das Kölbchen eingegossen.

Nach dreistündiger Einwirkung des Wasserstoffs wurde eine röthliche Flüssigkeit von dem ungelösten Zinn abfiltrirt. Das abgekühlte Filtrat erstarrte zu einem Krystallbrei. Aus einem Theil desselben wurde nun durch Schwefelwasserstoff das Zinn gefällt und hierauf mit Aether eine Extraction versucht. Allein der Aether nahm nur Spuren eines gelben amorphen Körpers auf.

Aus andern Röhren, die etwas länger auf 130 bis 140° C. erhitzt worden waren, wurden die aus dem flüssigen Röhreninhalt herauskrystallisirten Nadeln mit nascirendem Wasserstoff behandelt. Beim Filtriren vom restirenden Zinn schied sich Jodquecksilber aus und zwar rothes wie gelbes. Dasselbe war der Fall, wenn man die Flüssigkeit vorher mit Wasser versetzte, was denn auch mit der ganzen Flüssigkeit vorgenommen wurde. Nun wurde filtrirt. Beim Stehen des Filtrats über Schwefelsäure wurden perlmutterglänzende Blättchen ausgeschieden. Die Krystalle wurden wieder in

Lösung gebracht, diese mit Schwefelwasserstoff behandelt, vom gelben ausgefällten Zinnsulfid abfiltrirt und das Filtrat mit Platinchlorid versetzt. Es bildet sich ein krystallinischer Niedershlag, der vorübergehend eine purpurne Farbe hatte. Derselbe löste sich in Wasser leicht und enthielt gelblich-octaëdrische Krystalle. Da die geringe Menge dieser Krystalle (aus 30 Gr. Substanz) jede weitere Untersuchung abschnitt, so lässt sich nicht entscheiden, ob dieser Niederschlag identisch mit dem Platindoppelsalz, welches Fairley aus der Chlorverbindung einer Base durch Versetzen mit Platinchlorid erhalten zu haben angibt, das bei der Analyse eine bis auf $\frac{1}{2}$% mit der von der Formel

$$C_4H_{16}N_3Pt_3Cl_9$$

geforderten übereinstimmende Zusammensetzung ergab.

Jodammonium-Jodquecksilber.

Das oben erhaltene anorganische Doppelsalz gab die Veranlassung, nachzuforschen, ob nicht ein derartiges Doppelsalz schon dargestellt worden sei. P. Boullay berichtet über ein ähnlich zusammengesetztes Salz folgendes: Die wässerige Lösung von zwei Molekülen Jodammonium löst in der Hitze drei Moleküle Quecksilberjodid. Beim Erkalten scheidet sich ein Theil desselben aus und die übrige Flüssigkeit liefert dann viel gelbe Nadeln von NH_4J, HgJ_2, H_2O.[1]) Meine Versuche und Analysen haben mich auf eine andere Formel geführt. Die Versuche wurden mit vollständig reinem Jodquecksilber und Jodammonium ausgeführt.

a.

$$J_2Hg = 454;\ NH_4J = 145.$$
$$2J_2Hg : NH_4J.$$
$$908 : 145 = 6{,}19 : x;\ x = 0{,}99.$$

Beim Kochen dieser Verhältnisse blieb Jodquecksilber ungelöst.

b.

$$2J_2Hg : 2NH_4J$$
$$908 : 290 = 6{,}19 : 1{,}97 \ldots .$$

Auch hier blieb Quecksilberjodid ungelöst. Dasselbe wurde auf einem gewogenen Filter gesammelt, und ergab 2,7808 Gr. HgJ_2. 2,7808 ist aber beinahe die Hälfte der angewandten Substanz : $\frac{6{,}19}{2} = 3{,}09$. Wenige Kry-

[1]) Ann. Chem. Phys. 34. 345. S. auch: Graham Otto, anorg. Chem. III. S. 766.

stalle setzten sich noch bei längerem Stehen der Lösung ab, so dass dadurch eine genauere Zahl auch erhalten wird. Es muss also angenommen werden, dass Jodammonium und Jodquecksilber im Verhältniss von 2 : 1 in Lösung sich befanden; damit steht denn auch im Einklang die Jod- und Quecksilberbestimmung der zuerst herauskrystallisirten Nadeln.

Jodbestimmung.

Durch Glühen mit kohlensaurem Kalk.

Angewandte Substanz: 0,2288.
Erhalten 66% Jod.
Eine zweite Jodbestimmung lieferte 65,8% Jod.
Für die Formel

$$[JH_4N]_2\ [HgJ_2] + H_2O$$

werden 66,7% Jod verlangt.

Quecksilberbestimmung.

Durch Glühen mit kohlensaurem Kalk.

Angewandte Substanz: 0,2288.
Erhalten 28% Quecksilber.
Eine zweite Analyse ergab 28,9%.
Die Formel

$$[JH_4N]_2\ [HgJ_2] + H_2O$$

verlangt 26,2% Quecksilber.

Die richtigere Formel möchte daher, wiewohl zwischen der berechneten und der gefundenen Procentzahl eine Differenz von fast 2% herrscht,

$$[JH_4N]_2\ [HgJ_2] + H_2O$$

sein.

Trocken-Destillation von Jodoform und Cyanquecksilber.

Ich konnte wohl nicht hoffen, durch trockenes Erhitzen von Jodoform und Cyanquecksilber Cyanoform zu erhalten; wahrscheinlich dagegen war es, dass die beiden flüchtigen Körper, Jod und Cyan, sich vereinigen und Jodcyan bilden werden. Die Vermuthung wurde durch die Ausführung bestätigt. Die durch den Versuch erzielte grosse Ausbeute schöner Jodcyancrystalle, welche nur durch Einhaltung ganz bestimmter Umstände erhalten wird und der zum Theil eigenthümliche Verlauf der Reaction machen eine nähere Beschreibung des Versuches nothwendig.

Ich habe folgenden Apparat für äusserst zweckmässig gefunden. Eine Retorte von mässiger Höhe wurde so in ein gewöhnliches Luftbad gebracht, dass auch ein Theil des Halses in demselben sich befand. Die Oeffnung des Luftbades wurde durch Drahtnetz und Glasplatten möglichst verschlossen. Der Hals der Retorte reichte in eine Vorlage, welche luftdicht mit demselben verbunden war. Die Vorlage selbst stand durch eine Röhre mit einem Kölbchen in Verbindung und dieses durch eine fein ausgezogene Röhre mit der Luft. Es wird dadurch einerseits einer zu grossen Verflüchtigung des Körpers entgegengewirkt, anderseits bei einer zu starken Dampfbildung der Zertrümmerung des Apparates einigermassen vorgebeugt. Eine Erhitzung im zugeschmolzenen Rohre halte ich nicht für rathsam, da sich neben Jodcyan noch eine andere weit flüchtigere Verbindung wie dieses bildet, die bei längerem Erhitzen fast vollständig aus dem Apparate verschwindet.

Das Luftbad darf nur allmählig auf 120° erhitzt werden. Man verfährt vielleicht am sichersten, die ersten 12 Stunden eine Temperatur von 110° einzuhalten. Nach 24—30stündigem Erhitzen kann die Temperatur auf 125° C erhöht werden. Werden die Substanzen, besonders grössere Mengen gleich von Anfang an auf 120° C erhitzt, riskirt man wegen der zu grossen Dampfbildung die Zertrümmerung des Apparates, die unter allen Umständen bei 130° C erfolgt. Die Retorte und ein Theil des Halses, letzterer ziemlich geneigt, müssen sich im Luftbade befinden. Die Nadeln setzen sich dann mehr im Retortenhalse an, können nicht in die Retorte zurückfallen und verunreinigt werden und endlich geht beim Entzweisprengen der Retorte keine Substanz verloren.

Das hierdurch erhaltene Jodcyan ist noch nicht vollständig rein; ich versuchte es durch starkes Pressen zwischen Fliesspapier zu reinigen und vermeine damit ein sehr gutes Präparat erzielt zu haben.

Das Jodcyan bildet feine weisse Nadeln von durchdringendem Geruch. Es ist ausserordentlich flüchtig. Es ist unrichtig, dass der Verflüchtigungspunkt bei 45° C liegt. Mit Kali liefert das Cyanjodid Cyankalium, Jodkalium und jodsaures Kali.

Von 80 Gr. angewandter Substanz blieben im Rückstande 65 Gr. Diesen Rückstand versetzte ich mit Wasser und liess die Mischung einige Zeit stehen, kochte ihn darauf und erhielt nach dem Filtriren 25 Gr. Rückstand; derselbe war dunkelpurpurroth und zum Theil schwarz. Aus dem gelben Filtrate schied sich beim Erkalten ein flockiger Körper. Es war mir unmöglich einen bestimmten Körper zu erhalten, der in die Art und Weise der ganzen Umsetzung grössere Klarheit hätte bringen können.

Ich erachte es nicht für nothwendig, sämmtliche zur Feststellung der Existenz des Cyanoforms angestellten Versuche anzuführen; ihre Ergebnisse stimmen mit denen der bereits genannten Versuche im Allgemeinen überein.

Bei der grossen Sorgfalt nun einerseits, mit der alle Versuche ausgeführt wurden, bei der grossen Genauigkeit, mit der Schritt für Schritt der Verlauf jeder Reaction verfolgt wurde, so dass auch nicht die geringste Veränderung unbeachtet bleiben konnte, musste der Zweifel an der Richtigkeit der Pfankuch'schen Angaben immer lauter werden, während anderseits bei der steten Vermehrung von Thatsachen, die gegen die Existenz eines Moleküls mit zwei an ein und dasselbe Kohlenstoffatom gefesselten Cyangruppen sprachen, die Annahme eine mehr und mehr gerechtfertigtere erschien, der Existenz des Cyanoforms dürfe auch der allergeringste Grad nur von Glaubwürdigkeit nicht mehr beigemessen werden.

In diesem Sinne geschah der Untersuchung zuerst 1875 in den Berliner Berichten Erwähnung.

Ausführlicher berichtete Claus darüber in seiner Abhandlung: „Ueber die Einführung von Cyangruppen in organische Verbindungen und die Zersetzung organischer Cyanide“[1]) und gab die Erklärung, die Correctheit von Pfankuchs Angaben in Zweifel zu ziehen, wenigstens so lange nicht von Seiten Kolbe's durch Wiederholung der betreffenden Versuche eine Bestätigung derselben gegeben werde.

Durch genannte Abhandlung nun von Claus und den darin enthaltenen Bericht über diese Untersuchung, deren Druck sich aus mannigfachen Gründen leider

[1]) Justus Liebig's Annalen der Chemie. B. 191. S. 35.

verzögert hat, wurde Kolbe im Journal für praktische Chemie unter der Rubrik „Glaubwürdigkeit chemischer Thatsachen“ zu folgender Erklärung — wie ich vor Kurzem zu meiner Freude erfahren — veranlasst:

„Ich habe die Glaubwürdigkeit jener Angaben von Pfankuch schon längst bezweifelt. Pfankuch war, als er jene Versuche anstellte, nicht mein Schüler, sondern Vorlesungsassistent. An den Arbeiten meiner Assistenten nehme ich grundsätzlich nur dann Antheil, wenn sie, wie es in der Regel geschieht und wie sie gerne thun, . . . mich um meine Ansicht fragen. Pfankuch hat es niemals gethan, vielmehr, was mir nachträglich aufgefallen ist, seine Arbeiten den Blicken anderer thunlichst entzogen.

„Die von Pfankuch angeblich gewonnenen Resultate haben für mich jetzt sehr geringe Glaubwürdigkeit und eine Wiederholung der betreffenden Versuche durch mich, welche Claus wünscht, würde sicher nicht zu andern Ergebnissen führen, als die sind, welche . . . . Claus gewonnen hat.“[1])

Die vorstehende Untersuchung wurde im Universitäts-Laboratorium zu Freiburg im Breisgau auf Veranlassung von Herrn Professor Claus ausgeführt. Herrn Professor Claus sage ich für die Leitung dieser Untersuchung und Herrn Hofrath v. Babo für die zu Theil gewordene Unterstützung meinen Dank.

[1]) Dasselbe Urtheil gilt von einer andern Arbeit Pfankuch's „Ueber Tolan“, deren Richtigkeit von Kekulé zuerst beanstandet wurde.